

No English title available.

Patent Number: FR2774382
Publication date: 1999-08-06
Inventor(s): TAQUET PASCAL;; AUBAY ERIC;; MORVAN MIKEL
Applicant(s): RHONE POULENC CHIMIE (FR)
Requested Patent: ☒ [FR2774382](#)
Application Number: FR19980001156 19980202
Priority Number(s): FR19980001156 19980202
IPC Classification: C08J3/12; C11D3/37; B01J13/04; D06M23/08; C08L83/08
EC Classification: [C08J3/16](#), [C11D3/37B12](#), [C11D17/00D](#), [D06M15/643D](#), [D06M23/12](#)
Equivalents: AU2061999, ☐ [WO9938911](#)

Abstract

The invention concerns solid water dispersible composite particles, comprising: an organic hydrophobic system (SH), in the form of droplets, comprising at least a liquid amine silicone (AS), said system (SH) being finely divided inside and encapsulated by a water soluble or water dispersible organic matrix (MO); and at least an emulsifying agent (AE) at the droplet/matrix interface. The invention also concerns their use as treating agent for textile fibres in detergent compositions for washing clothes, and detergent compositions containing them.

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①① N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 774 382

②① N° d'enregistrement national : 98 01156

⑤① Int Cl⁶ : C 08 J 3/12, C 11 D 3/37, B 01 J 13/04, D 06 M 23/08 /
/ C 08 L 83:08

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 02.02.98.

③① Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 06.08.99 Bulletin 99/31.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥① Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : RHODIA CHIMIE — FR.

⑦② Inventeur(s) : AUBAY ERIC, MORVAN MIKEL et
TAQUET PASCAL.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : RHODIA SERVICES.

⑤④ PARTICULES COMPOSITES SOLIDES COMPRENANT UN SILICONE AMINE LIQUIDE ENCAPSULE DANS
UNE MATRICE ORGANIQUE HYDROSOLUBLE, LEUR PROCEDE DE PREPARATION ET UTILISATION.

⑤⑦ Particules composites solides dispersables dans
l'eau, comprenant - un système hydrophobe organique
(SH), sous forme de gouttelettes, comprenant au moins un
silicone aminé liquide (AS), ledit système (SH) étant fine-
ment divisé dans et encapsulé par une une matrice organi-
que hydrosoluble ou hydrodispersable (MO), - et au moins
un agent émulsifiant (AE) à l'interface gouttelette/ matrice.
Leur utilisation comme agent de traitement des fibres
textiles dans les compositions détergentes pour le lavage
du linge, et compositions détergentes les contenant.

FR 2 774 382 - A1



**PARTICULES COMPOSITES SOLIDES COMPRENANT UN SILICONE AMINE
LIQUIDE ENCAPSULE DANS UNE MATRICE ORGANIQUE HYDROSOLUBLE , LEUR
PROCEDE DE PREPARATION ET UTILISATION**

- 5 La présente invention a pour objet des particules composites solides dispersables dans l'eau, comprenant au moins un silicone aminé liquide encapsulé dans une matrice polymère organique hydrosoluble ou hydrodispersable, leur procédé de préparation, leur utilisation comme agent de traitement des textiles dans les compositions détergentes et compositions détergentes pour le linge comprenant lesdites particules.
- 10 Il est connu d'utiliser des silicones aminés dans les compositions détergentes en poudre pour le linge, pour apporter aux fibres, de coton notamment, des bénéfices tels que douceur, antistatisme, facilité de repassage, antifroissage ... (EP-B-150 867 ; EP-B-483 411).
- 15 Il est également connu que les silicones aminés permettent d'accroître la substantivité des parfums et des agents anti-microbiens sur les textiles (WO 96/19194).
- Pour être mis en oeuvre dans des compositions détergentes en poudre, ces silicones aminés, qui sont des liquides, doivent être adsorbés sur un support comme le carbonate de soude, les zéolites, ou le sulfate de sodium.
- 20 La quantité de silicone aminé pouvant être adsorbée sur de tels supports est généralement faible (en général inférieure à 20 %). Des quantités importantes de support sont alors nécessaires pour pouvoir incorporer la quantité voulue de silicone aminé.
- 25 Les silicones aminés sont généralement insolubles dans l'eau et sont présents dans le bain de lavage sous forme d'émulsion ou de micro-émulsion. La stabilité et la taille de l'émulsion du silicone aminé dans le bain de lavage sont des facteurs particulièrement importants pour obtenir les bénéfices en application. Les procédés d'adsorption ne permettent généralement pas d'obtenir une émulsion de faible taille dans les conditions de lavage et conduisent de ce fait à des propriétés d'application médiocres.
- 30 De plus, les silicones aminés sont susceptibles de diffuser lors du stockage de la poudre détergente et de se concentrer sur les parois du récipient de poudre lessivielle, ce qui entraîne une mauvaise homogénéité de la poudre détergente et ne permet pas d'obtenir les bénéfices attendus du silicone aminé.
- 35 Enfin, lorsque le silicone aminé présente des extrémités de chaînes réactives de type Si-O-R (le symbole R représentant H ou à une chaîne alkyle de 1 à 16 atomes de carbone), l'huile silicone est susceptible de s'hydrolyser au contact de la vapeur d'eau puis de se condenser. Cette condensation a pour effet d'augmenter la masse moléculaire du silicone aminé et conduit à une détérioration des propriétés d'application.

Il existe donc un besoin de particules solides dispersables dans l'eau, contenant un taux élevé de silicones aminés, stables au stockage, facilement manipulables et susceptibles de donner dans les conditions de lavage en machine à laver une émulsion de faible taille et par suite, de bonnes propriétés d'application, même pour de faibles dosages.

Un premier objet de l'invention consiste en des particules composites solides dispersables dans l'eau, comprenant

- un système hydrophobe organique (SH), sous forme de gouttelettes, comprenant au moins un silicone aminé liquide (AS), ledit système (SH) étant finement divisé dans et encapsulé par une matrice organique hydrosoluble ou hydrodispersable (MO)
- et au moins un agent émulsifiant (AE) à l'interface gouttelette/matrice.

Quelle que soit la nature du constituant ou du produit considéré, le terme "hydrophobe" est synonyme de solubilité dans l'eau à pH 7 ne dépassant pas 20%, de préférence pas 15% en poids.

Pour une bonne réalisation de l'invention, lesdites particules composites solides dispersables dans l'eau, comprennent

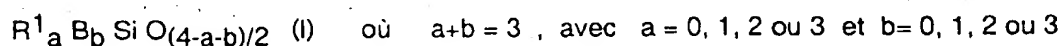
- de 5 à 90 %, de préférence de 25 à 70 % de leur poids, en système hydrophobe organique (SH),
- de 5 à 90 %, de préférence de 25 à 70 % de leur poids, en matrice organique hydrosoluble ou hydrodispersable (MO)
- de 0,02 à 20 %, de préférence de 0,1 à 10 % de leur poids, en agent émulsifiant (AE), lesdits pourcentages étant exprimés en poids de matière sèche.

Lesdites gouttelettes peuvent présenter une granulométrie moyenne de l'ordre de 0,1µm à 10µm, de préférence de l'ordre de 0,2µm à 5 µm.

Le système hydrophobe (SH) peut être constitué dudit silicone aminé liquide (AS) seul ou en mélange avec un ou plusieurs autres composés organiques hydrophobes, miscibles ou non miscibles audit silicone aminé (AS). Les autres composés non miscibles peuvent être des liquides ou des solides à l'état dispersé dans les gouttelettes de silicone aminé (AS).

La quantité de silicone aminé (AS) présente dans le système hydrophobe (SH) peut être de l'ordre de 5 à 100% en poids, de préférence de l'ordre de 30 à 100% en poids.

Pour une bonne réalisation de l'invention, ledit silicone aminé (AS) peut être choisi parmi les aminopolyorganosiloxanes (APS) comprenant des unités siloxanes de formules générales



$R^1_c A_d Si O_{(4-c-d)/2}$ (II) où $c+d = 2$, avec $c = 0$ ou 1 et $d = 1$ ou 2

$R^1_2 Si O_{2/2}$ (III)

5 et éventuellement

$R^1_e A_f Si O_{(4-e-f)/2}$ (IV) où $e+f = 0$ ou 1 , avec $e = 0$ ou 1 et $f = 0$ ou 1

formules dans lesquelles,

* les symboles R^1 identiques ou différents, représentent un radical aliphatique linéaire
10 ou ramifié, saturé ou insaturé contenant de 1 à 10 atomes de carbone ou phényle, éventuellement substitué par des groupes fluoro ou cyano

* les symboles A identiques ou différents, représentent un groupe amino primaire, secondaire, tertiaire ou quaternisé, lié au silicium par l'intermédiaire d'une liaison SiC-

* les symboles B identiques ou différents représentent

15 . une fonction OH

. une fonction OR, où R représente un groupe alkyle contenant de 1 à 12 atomes de carbone, de préférence de 3 à 6 atomes de carbone, tout particulièrement 4 atomes de carbone

20 . une fonction OCOR', où R' représente un groupe alkyle contenant de 1 à 12 atomes de carbone, de préférence 1 atome de carbone

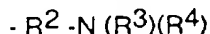
. le symbole A.

Préférentiellement, lesdits aminopolyorganosiloxanes (APS) comprennent des unités de formule (I), (II), (III) et éventuellement (IV), où

* dans les unités de formule (I), $a = 1, 2$ ou 3 et $b = 0$ ou 1 et

25 * dans les unités de formule (II), $c = 1$ et $d = 1$.

D'une manière préférentielle, ledit symbole A est un groupe amino de formule



où

* le symbole R^2 représente un groupe alkylène contenant de 2 à 6 atomes de carbone, éventuellement substitué ou interrompu par un ou plusieurs atomes d'azote ou d'oxygène,
30

* les symboles R^3 et R^4 , identiques ou différents représentent

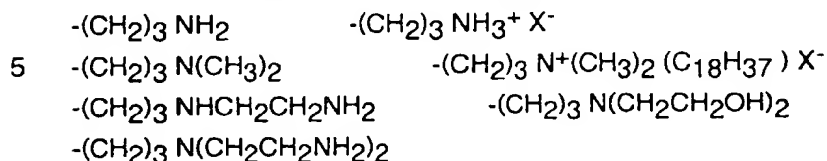
. H,

35 . un groupe alkyle ou hydroxyalkyle contenant de 1 à 12 atomes de carbone, de préférence de 1 à 6 atomes de carbone,

. un groupe amino alkyle, de préférence primaire, dont le groupe alkyle contient de 1 à 12 atomes de carbone, de préférence de 1 à 6 atomes de carbone, éventuellement substitué et/ou interrompu par au moins un atome d'azote et/ou d'oxygène,

ledit groupe amino étant éventuellement quaternisé, par exemple par un acide halohydrique ou un halogénure d'alkyle ou d'aryle.

Comme exemple de symbole A, on peut notamment mentionner ceux de formules



Parmi ceux-ci, les formules préférentielles sont

10 $-(CH_2)_3 NH_2$ $-(CH_2)_3 NHCH_2CH_2NH_2$ et $-(CH_2)_3 N(CH_2CH_2NH_2)_2$
 D'une manière préférentielle, le symbole R^1 représentent des groupes méthyle, éthyle, vinyle, phényle, trifluoropropyle, cyanopropyle. Il représente tout particulièrement le groupe méthyle (au moins majoritairement).

15 Préférentiellement, le symbole B représente un groupe OR où R contient de 1 à 6 atomes de carbone, tout particulièrement 4 atomes de carbone, ou le symbole A. D'une manière toute préférentielle, le symbole B est un groupe méthyle ou butoxy.

D'une manière préférentielle, ledit silicone aminé est au moins substantiellement linéaire. Tout préférentiellement, il est linéaire, c'est-à-dire ne contient pas de motifs de formule (IV).

20 Il peut présenter une masse moléculaire moyenne en nombre de l'ordre de 2000 à 50 000, de préférence de l'ordre de 3000 à 30 000.

Pour une bonne réalisation de l'invention, lesdits silicones aminés (AS) ou lesdits aminopolyorganosiloxanes (APS) peuvent présenter dans leur chaîne, pour 100 atomes de silicium total, de 0,1 à 50, de préférence de 0,3 à 10, tout particulièrement de 0,5 à 5 atomes de silicium aminofonctionnalisés.

25 Parmi les autres composés organiques hydrophobes, miscibles ou non audit silicone aminé (AS) pouvant être présents dans le système hydrophobe (SH), on peut mentionner les enzymes, les agents anti-microbiens, les activateurs de blanchiment, les catalyseurs de blanchiment, les agents anti-UV, les azurants optiques, les parfums.

30 Comme exemples d'enzymes, on peut citer les protéases, amylases, lipases, cellulases, peroxydases (US-A-3 553 139, US-A-4 101 457, US-A-4 507 219, US-A-4 261 868).

Comme exemples d'activateurs de blanchiment, on peut mentionner ceux engendrant dans le milieu lessiviel un peroxyacide carboxylique, comme la tétraacétyléthylènediamine, la tétraacétyl méthylènediamine

35 Comme exemples de catalyseurs de blanchiment, on peut citer les dérivés du manganèse ou autres métaux, tels que ceux décrits dans US-A-5 246 621, US-A-5 244 594, US-A-5 194 416, US-A- 5 114 606, EP-A-549 271, EP-A-549 272, EP-A-544 440,

EP-A-544 490, US-A-4 430 243, US-A-5 114 611, US-A-4 728 455, US-A-5 284 944, US-A-5 246 612 ...

Comme exemples d'azurants optiques, on peut mentionner les dérivés d stilbène, depyrazoline, coumarine, acide fumarique, acide cinnamique, azoles, méthinécyanines, thiophènes ...

On entend par "parfum", soit une essence parfumée, soit plus généralement une composition complexe obtenue à l'aide d'un mélange de nombreux produits odorants et de produits excipients qui en assurent l'homogénéité.

Ledit mélange contient généralement au moins 25% d'au moins composé odorant du groupe des cétones aliphatiques ou aromatiques, des aldéhydes aliphatiques ou aromatiques, des produits de condensation des aldéhydes et des amines, des lactones aromatiques ou aliphatiques, des éthers ou esters aromatiques ou aliphatiques, des alcools aliphatiques. On peut citer à titre d'exemples de composé odorant ceux décrits dans H 1468 (United States Statutory Invention Registration).

Parmi les composés organiques pouvant constituer la matrice organique hydrosoluble ou hydrodispersable (MO), on peut citer

- les polypeptides (PP) d'origine naturelle ou synthétique hydrosolubles ou hydrodispersables
- les polyélectrolytes (PE) appartenant à la famille des polyacides faibles
- les oses, osides ou polyholosides hydrosolubles ou hydrodispersables (O)
- ou leurs mélanges.

Parmi les polypeptides (PP) de synthèse hydrosolubles ou hydrodispersables pouvant constituer la matrice, on peut mentionner les homopolymères et copolymères dérivés de la polycondensation d'acides aminés, notamment de l'acide aspartique et glutamique ou des précurseurs desdits aminodiacides, et hydrolyse. Ces polymères peuvent être aussi bien des homopolymères dérivés de l'acide aspartique ou glutamique que des copolymères dérivés de l'acide aspartique et de l'acide glutamique en proportions quelconques, ou des copolymères dérivés de l'acide aspartique et / ou glutamique et d'acides aminés autres. Parmi les acides aminés copolymérisables, on peut citer la glycine, l'alanine, la leucine, l'isoleucine, la phényl alanine, la méthionine, l'histidine, la proline, la lysine, la sérine, la thréonine, la cystéine ...

Parmi les polypeptides (PP) d'origine naturelle, on peut mentionner les protéines d'origine végétale ou animale hydrosolubles ou hydrodispersables. Les protéines d'origine végétale sont de préférence des hydrolysats de protéines ; leur degré d'hydrolyse est préférentiellement inférieur à 40%.

Parmi les protéines d'origine végétale, on peut citer à titre indicatif les protéines provenant des graines protéagineuses notamment celles de pois, de féverole, de lupin, de haricot, et de lentille ; les protéines provenant de grains de céréales notamment

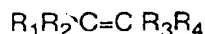
celles du blé, de l'orge, du seigle, du maïs, du riz, de l'avoine, et du millet ; les protéines provenant des graines oléagineuses notamment celles du soja, de l'arachide, du tournesol, du colza, et de la noix de coco ; les protéines provenant des feuilles notamment de luzerne, et d'orties ; et les protéines provenant d'organes

5 végétaux de réserves enterrées notamment celle de pomme de terre, et de betterave.

Parmi les protéines d'origine animale, on peut citer, par exemple, les protéines musculaires, notamment les protéines du stroma, et la gélatine ; les protéines provenant du lait, notamment la caséine, la lactoglobuline ; et les protéines de poissons.

10 La protéine est de préférence d'origine végétale, et plus particulièrement provient du soja ou du blé.

Le polyélectrolyte (PE) peut être choisi parmi ceux issus de la polymérisation de monomères qui ont la formule générale



15 formule dans laquelle R_i , identiques ou différents, représentent H, CH_3 , CO_2H , $(CH_2)_n$ CO_2H avec $n = 0$ à 4.

A titre d'exemples non limitatifs, on peut citer les acides acrylique, méthacrylique, maléique, fumarique, itaconique, crotonique.

Conviennent également les copolymères obtenus à partir des monomères répondant à la formule générale précédente et ceux obtenus à l'aide de ces monomères

20 et d'autres monomères, en particulier les dérivés vinyliques comme les alcools vinyliques et les amides copolymérisables comme l'acrylamide ou le méthacrylamide. On peut également citer les copolymères obtenus à partir d'alkyle vinyl éther et d'acide maléique ainsi que ceux obtenus à partir de vinyl styrène et d'acide maléique qui sont notamment décrits dans l'encyclopédie KIRK-OTTMER intitulé "ENCYCLOPEDIA OF

25 "CHEMICAL TECHNOLOGY" - Volume 18 - 3^{ème} édition - Wiley interscience publication - 1982.

Les polyélectrolytes préférés présentent un degré de polymérisation faible. La masse moléculaire en poids des polyélectrolytes est plus particulièrement inférieure à 20000 g/mole. De préférence, elle est comprise entre 1000 et 5000 g/mole.

30 Parmi les oses on peut mentionner les aldoses tels que le glucose, le mannose, le galactose, le ribose, et les cétooses tels que le fructose.

Les osides sont des composés qui résultent de la condensation, avec élimination d'eau, de molécules d'oses entre elles ou encore de molécules d'oses avec des molécules non glucidiques. parmi les osides on préfère les holosides qui sont formés

35 par la réunion de motifs exclusivement glucidiques et plus particulièrement les oligoholosides (ou oligosaccharides) qui ne comportent qu'un nombre restreint de ces

motifs, c'est-à-dire un nombre en général inférieur ou égal à 10. A titre d'exemples d'oligoholosides, on peut mentionner le saccharose, le lactose, la cellobiose, le maltose et la tréhalose.

- 5 Les polyholosides (ou polysaccharides) hydrosolubles ou hydrodispersables sont fortement dépolymérisés ; ils sont décrits par exemple dans l'ouvrage de P. ARNAUD intitulé "cours de chimie organique", Gaultier-Villars éditeurs, 1987. Plus particulièrement, ces polyholosides ont une masse moléculaire en poids inférieure à 20000 g/mole.

- 10 A titre d'exemple non limitatif de polyholosides fortement dépolymérisés, on peut citer le dextran, l'amidon, la gomme xanthane et les galactomannanes tels que le guar ou la caroube, ces polysaccharides présentant de préférence un point de fusion supérieur à 100°C et une solubilité dans l'eau comprise entre 50 et 500g/l.

Les agents émulsifiants (AE) pouvant être présents, sont des émulsifiants non-ioniques, ioniques ou amphotères.

- 15 Parmi les émulsifiants non-ioniques, on peut citer notamment les dérivés polyoxyalkylénés comme
- les alcools gras éthoxylés ou éthoxy-propoxylés
 - les triglycérides éthoxylés ou éthoxy-propoxylés
 - les acides gras éthoxylés ou éthoxy-propoxylés
 - 20 - les esters de sorbitan éthoxylés ou éthoxy-propoxylés
 - les amines grasses éthoxylées ou éthoxy-propoxylées
 - les di(phényl-1 éthyl) phénols éthoxylés ou éthoxy-propoxylés
 - les tri(phényl-1 éthyl) phénols éthoxylés ou éthoxy-propoxylés
 - les alkyls phénols éthoxylés ou éthoxy-propoxylés

- 25 Le nombre de motifs oxyéthylène (OE) et/ou oxypropylène (OP) de ces tensio-actifs non ioniques varie habituellement de 2 à 100 selon la HLB (balance hydrophilie/lipophilie) souhaitée. Plus particulièrement, le nombre de motifs OE et/ou OP se situe entre 2 et 50. De préférence, le nombre de motifs OE et/ou OP est compris entre 10 et 50.

- 30 Les alcools gras éthoxylés ou éthoxy-propoxylés comprennent généralement de 6 à 22 atomes de carbone, les motifs OE et OP étant exclus de ces nombres. De préférence, ces motifs sont des motifs éthoxylés.

- 35 Les triglycérides éthoxylés ou éthoxy-propoxylés peuvent être des triglycérides d'origine végétale ou animale (tels que le saindoux, le suif, l'huile d'arachide, l'huile de beurre, l'huile de graine de coton, l'huile de lin, l'huile d'olive, l'huile de poisson, l'huile de palme, l'huile de pépin de raisin, l'huile de soja, l'huile de ricin, l'huile de colza, l'huile de coprah, l'huile de noix de coco et sont de préférence éthoxylés.

Les acides gras éthoxylés ou éthoxy-propoxylés sont des esters d'acide gras (tels que par exemple l'acide oléique, l'acide stéarique), et sont de préférence éthoxylés.

Les esters de sorbitan éthoxylés ou éthoxy-propoxylés sont des esters du sorbitol cyclisés d'acide gras comprenant de 10 à 20 atomes de carbone comme l'acide laurique, l'acide stéarique ou l'acide oléique, et sont de préférence éthoxylés.

Le terme triglycéride éthoxylé vise dans la présente invention, aussi bien les produits obtenus par éthoxylation d'un triglycéride par l'oxyde d'éthylène que ceux obtenus par transestérification d'un triglycéride par un polyéthylèneglycol.

De même, le terme acide gras éthoxylé inclue aussi bien les produits obtenus par éthoxylation d'un acide gras par l'oxyde d'éthylène que ceux obtenus par transestérification d'un acide gras par un polyéthylèneglycol.

Les amines grasses éthoxylés ou éthoxy-propoxylés ont généralement de 10 à 22 atomes de carbone, les motifs OE et OP étant exclus de ces nombres, et sont de préférence éthoxylés.

Les alkylphénols éthoxylés ou éthoxy-propoxylés sont généralement 1 ou 2 groupes alkyles, linéaires ou ramifiés, ayant 4 à 12 atomes de carbone. A titre d'exemple on peut citer notamment les groupes octyles, nonyles ou dodécyles.

A titre d'exemples de tensio-actifs non ioniques du groupe des alkylphénols éthoxy ou éthoxy-propoxylés, des di(phényl-1 éthyl) phénols éthoxylés et des tri(phényl-1 éthyl) phénols éthoxy ou éthoxy-propoxylés, on peut citer notamment le di(phényl-1 éthyl)phénol éthoxylé avec 5 motifs OE, le di(phényl-1 éthyl)phénol éthoxylé avec 10 motifs OE, le tri(phényl-1 éthyl)phénol éthoxylé avec 16 motifs OE, le tri(phényl-1 éthyl)phénol éthoxylé avec 20 motifs OE, le tri(phényl-1 éthyl)phénol éthoxylé avec 25 motifs OE, le tri(phényl-1 éthyl)phénol éthoxylé avec 40 motifs OE, les tri(phényl-1 éthyl)phénols éthoxy-propoxylés avec 25 motifs OE + OP, le nonylphénol éthoxylé avec 2 motifs OE, le nonylphénol éthoxylé avec 4 motifs OE, le nonylphénol éthoxylé avec 6 motifs OE, le nonylphénol éthoxylé avec 9 motifs OE, les nonylphénols éthoxy-propoxylés avec 25 motifs OE + OP, les nonylphénols éthoxy-propoxylés avec 30 motifs OE + OP, les nonylphénols éthoxy-propoxylés avec 40 motifs OE + OP, les nonylphénols éthoxy-propoxylés avec 55 motifs OE + OP, les nonylphénols éthoxy-propoxylés avec 80 motifs OE + OP.

Parmi les émulsifiants anioniques, on peut citer les sels hydrosolubles d'alkylsulfates, d'alkyléthersulfates, les alkyliséthionates et les alkyltaurates ou leurs sels, les alkylcarboxylates, les alkylsulfosuccinates ou les alkylsuccinamates, les alkylsarcosinates, les dérivés alkylés d'hydrolysats de protéines, les acylaspartates, les phosphates esters d'alkyle et/ou d'alkyléther et/ou d'alkylaryléther.

Le cation est en général un métal alcalin ou alcalino-terreux, tels que le sodium, le potassium, le lithium, le magnésium, ou un groupement ammonium NR_4^+ avec R,

identiques ou différents, représentant un radical alkyle substitué ou non par un atome d'oxygène ou d'azote.

Parmi les émulsifiants cationiques, on peut citer les halogénures d'alkyldiméthylbenzylammonium, les halogénures d'alkyldiméthyléthylammonium ...

- 5 Parmi les émulsifiants amphotères, on peut citer les alkyl-bétaïnes, les alkyldiméthylbétaïnes, les alkylamidopropylbétaïnes, les alkylamido-propyldiméthylbétaïnes, les alkyltriméthyl-sulfobétaïnes, les dérivés d'imidazoline tels que les alkylamphoacétates, alkylamphodiacétates, alkylampho-propionates, alkyl-amphodipropionates, les alkylsultaines ou les alkylamidopropyl-hydroxysultaines, les
- 10 produits de condensation d'acides gras et d'hydrolysats de protéines, les dérivés amphotères des alkylpolyamines comme l'Amphionic XL[®] commercialisé par Rhône-Poulenc, Ampholac 7T/X[®] et Ampholac 7C/X[®] commercialisés par Berol Nobel, les protéines ou hydrolysats de protéines.

- 15 Un deuxième objet de l'invention consiste en un procédé de préparation en deux étapes, de particules composites solides dispersables dans l'eau, comprenant
- un système hydrophobe organique (SH), sous forme de gouttelettes, comprenant au moins un silicone aminé liquide (AS), ledit système (SH) étant finement divisé dans et encapsulé par une matrice organique hydrosoluble ou hydrodispersable (MO)
 - et au moins un agent émulsifiant (AE) à l'interface gouttelette/matrice,
- 20 la première étape consistant à préparer une émulsion dans l'eau comprenant au moins un silicone aminé liquide (AS), au moins un agent émulsifiant (AE) et ladite matrice organique hydrosoluble ou hydrodispersable (MO),
- la deuxième étape consistant à sécher ladite émulsion jusqu'à formation d'une écorce solide.
- 25 Quelle que soit la nature du constituant ou du produit considéré, le terme "hydrophobe" est synonyme de solubilité dans l'eau à pH 7 ne dépassant pas 20%, de préférence pas 15% en poids.

- Les quantités relatives de système hydrophobe (SH), d'agent émulsifiant (AE) et de matrice organique hydrosoluble ou hydrodispersable (MO) mises en oeuvre sont
- 30 telles que ladite émulsion, exprimée en sec comprenne
- de 5 à 90 %, de préférence de 25 à 70 % de leur poids, en système hydrophobe organique (SH),
 - de 5 à 90 %, de préférence de 25 à 70 % de leur poids, en matrice organique hydrosoluble ou hydrodispersable (MO)
- 35 - de 0,02 à 20 %, de préférence de 0,1 à 10 % de leur poids, en agent émulsifiant (AE), lesdits pourcentages étant exprimés en poids de matière sèche.

La quantité de matière sèche de l'émulsion est généralement comprise entre 10 et 70 % en poids et préférentiellement entre 30 et 60% en poids.

On peut mettre en oeuvre toutes les méthodes de préparation d'émulsions connues de l'homme du métier et qui sont décrites dans "ENCYCLOPEDIA of EMULSIONS TECHNOLOGY", volumes 1 à 3 de Paul BECHER édités par MARCEL DEKKER INC., 1983.

5 Ainsi, la méthode dite d'émulsification en phase directe convient à la préparation des granulés selon l'invention. Il est rappelé brièvement que cette méthode consiste à préparer un mélange contenant l'eau, le ou les émulsifiants, la matrice organique hydrosoluble ou hydrodispersable (MO), puis à introduire la matière active sous forme liquide, sous agitation.

10 On peut aussi préparer l'émulsion en mettant en oeuvre des broyeurs colloïdaux tels que MENTON GAULIN et MICROFLUIDIZER (MICROFLUIDICS).

La granulométrie moyenne de l'émulsion est en général comprise entre 0,1 et 10 micromètres et préférentiellement entre 0,2 et 5 micromètres.

15 L'émulsification peut être réalisée à une température voisine de la température ambiante, bien que des températures plus faibles ou plus élevées soient envisageables.

La seconde étape du procédé de préparation selon l'invention consiste à sécher l'émulsion ainsi formulée pour obtenir des granulés.

La méthode mise en oeuvre pour éliminer l'eau de l'émulsion et obtenir des granulés peut être effectuée par tout moyen connu de l'homme du métier.

20 Conviennent par exemple la lyophilisation, qui correspond à une étape de congélation, suivie d'une étape de sublimation, ou bien encore le séchage par atomisation.

25 Ces modes de séchage, et plus particulièrement celui par atomisation, sont particulièrement indiqués car ils permettent de conserver l'émulsion en l'état et d'obtenir directement des granulés. Les protéines d'origine végétale hydrosolubles ou hydrodispersables sont particulièrement bien adaptées au séchage par atomisation, car elles particulièrement stables.

30 Le séchage par atomisation peut s'effectuer de manière habituelle dans tout appareil connu tel que par exemple une tour d'atomisation associant une pulvérisation réalisée par une buse ou une turbine avec un courant de gaz chaud.

35 Les conditions de mise en oeuvre sont fonction de la nature de la matrice, de la thermosensibilité de la matière active (silicone aminé et autres composés organiques) et de l'atomiseur utilisé ; ces conditions sont généralement telles que la température de l'ensemble du produit au cours du séchage ne dépasse pas 150°C, de préférence ne dépasse pas 110°C.

Les particules composites obtenues sont redispersables dans l'eau.

Il est à noter que des additifs, tels que les agents antimottants peuvent être incorporés aux granulés au moment de cette seconde étape de séchage. On

recommande d'utiliser une charge choisie notamment parmi le carbonate de calcium, le kaolin, la silice, la bentonite ...

Un autre objet de l'invention consiste en l'utilisation dans les compositions détergentes pour le lavage du linge (lavage industriel ou ménager), desdites particules
5 composites comprenant un silicone aminé comme agent de traitement des fibres textiles.

Selon l'invention, lesdites particules composites peuvent être utilisées à raison d'environ 0,1 à 15 % de préférence de 0,5 à 5 % et tout particulièrement de 1 à 3 % en poids, exprimée en quantité de silicone aminé par rapport à la composition détergente.

10 La présence desdites particules à base de silicone aminé apportent des bénéfices importants pour cette application au niveau de :

- la fonction adoucissante ;
- une réduction de la froissage du linge après le lavage, apportant en outre un repassage plus facile ;
- 15 - une synergie de performances avec les systèmes oxydants ;
- une meilleure rétention du parfum ;
- une synergie de performances avec les enzymes et tout particulièrement les cellulases, permettant un moindre boulochage du linge ;

Un dernier objet de l'invention consiste en des compositions détergentes pour le
20 lavage du linge (lavage industriel ou ménager), comprenant lesdites particules composites à base de silicone aminé.

Selon l'invention, lesdites compositions détergentes peuvent contenir environ 0,1 à 15%, de préférence de 0,5 à 5 % et tout particulièrement de 1 à 3 % de leur poids de particules composites à base de silicone aminé.

25 Les compositions détergentes selon l'invention, comprennent au moins un agent tensioactif, en quantité généralement de l'ordre de 5 à 60% en poids, de préférence de 8 à 50% en poids.

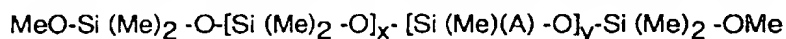
Parmi ceux-ci, on peut citer les agents tensioactifs anioniques ou non-ioniques habituellement utilisés dans le domaine de la détergence pour le lavage du linge.

30 Les compositions détergentes faisant l'objet de l'invention, peuvent en outre comprendre des additifs usuels, comme des adjuvants de détergence ("builders") minéraux ou organiques, en quantité telle que la quantité totale d'adjuvant de détergence soit de l'ordre de 5 à 80% du poids de ladite composition, de préférence de 8 à 40% en poids, des agents anti-salissures, des agents antiredéposition, des agents
35 de blanchiment, des agents de fluorescence, des agents supprimeurs de mousses, des agents adoucissants, des enzymes et autres additifs.

Les exemples suivants sont donnés à titre illustratif.

Exemple 1 :**- Réalisation d'une émulsion d'huile silicone aminée dans une solution aqueuse de protéine de soja -**

- 5 L'huile silicone aminée mise en oeuvre est l'aminopolydiméthylsiloxane de formule



où

. x est égal à 135 et y à 1,5

. A représente le groupe $\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-NH-(CH}_2\text{)}_2\text{-NH}_2$

- 10 . Me-représente le groupe méthyle

On prépare un mélange de composition suivante

FP940 (hydrolysate de protéine de soja de degré d'hydrolyse inférieur à 5%, de Protein Technologies International)	1,8 partie en poids (en sec)
Huile silicone aminée	30 parties en poids
Eau permutée	68,2 parties en poids

par addition d'huile silicone aminée à une solution aqueuse à 5% en poids de FP940.

Le taux de matière sèche est de 31,8%.

- 15 Le mélange est d'abord pré-émulsionné à l'aide d'un de l'appareil Ultra Turrax T25 durant 1 minute à 9500 t/mn.

L'émulsion proprement dite est réalisée au moyen d'un microfluidiseur (M110T de Microfluidics) dans les conditions suivantes : Pression : 600 bars - 3 passages dans le microfluidiseur - Bain d'eau froide en sortie du microfluidiseur.

- 20 L'émulsion obtenue présente une granulométrie resserrée avec un diamètre médian (d50) de 1 µm.

- Incorporation de la matrice -

On incorpore à l'émulsion préparée une protéine végétale hydrolysée à 15% (FP900 de Protein Technologies International) comme matrice polypeptidique.

- 25 La composition de l'émulsion formulée est la suivante :

FP940 (hydrolysate de protéine de soja de degré d'hydrolyse inférieur à 5%, de Protein Technologies International) (émulsifiant)	1,5 partie en poids (en sec)
Huile silicone aminée	24,75 parties en poids
FP900 (hydrolysate de protéine de soja de degré d'hydrolyse de 15%, de Protein Technologies International) (matrice)	17,5 parties en poids (en sec)
Eau permutée	56,25 parties en poids

Cette émulsion formulée présente 43,75 % de matière sèche et un diamètre médian (d50) de 1 µm.

La composition de cette émulsion correspond à un rapport pondéral en sec A/B de 60/40, rapport dans lequel A et B ont la signification suivante :

A = (huile silicone aminée+protéine FP940) / % total matière sèche X 100

B = protéine FP900 / % total matière sèche X100

- Séchage de l'émulsion formulée :

Cette émulsion est ensuite séchée par lyophilisation. Les granulés issus de ce traitement ont la composition suivante :

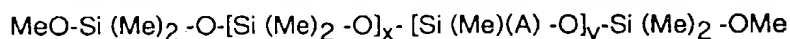
FP940 (hydrolysate de protéine de soja de degré d'hydrolyse inférieur à 5%, de Protein Technologies International) (émulsifiant)	3,4 parties en poids
Huile silicone aminée	56,6 parties en poids
FP900 (hydrolysate de protéine de soja de degré d'hydrolyse de 15%, de Protein Technologies International) (matrice)	40 parties en poids

La redispersion des granulés dans l'eau donne à nouveau une émulsion d'huile silicone de distribution granulométrique assez homogène et de diamètre médian (d50) de 8 µm.

Exemple 2

- Réalisation d'une émulsion d'huile silicone aminée dans une solution aqueuse de protéine animale -

L'huile silicone aminée mise en oeuvre est l'aminopolydiméthylsiloxane de formule



où

. x est égal à 135 et y à 1,5

. A représente le groupe $\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-NH-(CH}_2\text{)}_2\text{-NH}_2$

. Me représente le groupe méthyle

On prépare d'abord dans l'eau permutée, une solution à 5% en poids de protéine animale [Whey Protein Isolate (W.P.I.) : isolat de protéines de lactosérum, β lactoglobuline de Besnier Bridel].

On prépare ensuite un mélange de composition suivante

W.P.I.	1,2 partie en poids (en sec)
Huile silicone aminée	30 parties en poids
Eau permutée	68,8 parties en poids

par addition d'huile silicone aminée à une solution aqueuse à 5% en poids de W.P.I.

Le taux de matière sèche est de 31,2%.

Le mélange est d'abord pré-émulsionné à l'aide d'un de l'appareil Ultra Turrax T25 durant 1 minute à 9500 t/mn.

- 5 L'émulsion proprement dite est réalisée au moyen d'un microfluidiseur (M110T de Microfluidics) dans les conditions suivantes : Pression : 600 bars - 3 passages dans le microfluidiseur - Bain d'eau froide en sortie du microfluidiseur.

L'émulsion obtenue présente une granulométrie resserrée avec un diamètre médian (d50) de 0,8 µm.

10 - Incorporation de la matrice -

On incorpore à l'émulsion préparée, comme matrice polypeptidique, la même protéine animale W.P.I.

La composition de l'émulsion formulée est la suivante :

W.P.I. (émulsifiant)	1,00 partie en poids (en sec)
Huile silicone aminée	24,85 parties en poids
W.P.I. (matrice)	17,20 parties en poids (en sec)
Eau permutée	56,95 parties en poids

- 15 Cette émulsion formulée présente 43,05 % de matière sèche et un diamètre médian (d50) de 0,8 µm.

La composition de cette émulsion correspond à un rapport pondéral en sec A/B de 60/40, rapport dans lequel A et B ont la signification suivante :

A = (huile silicone aminée+protéine W.P.I. émulsifiant) / % total matière sèche X 100

B = protéine W.P.I. matrice / % total matière sèche X100

20 - Séchage de l'émulsion formulée :

Cette émulsion est ensuite séchée par lyophilisation. Les granulés issus de ce traitement ont la composition suivante :

W.P.I. (émulsifiant)	2,3 partie en poids
Huile silicone aminé	57,7 parties en poids
W.P.I. (matrice)	40 parties en poids

La redispersion des granulés dans l'eau donne à nouveau une émulsion d'huile silicone de distribution granulométrique assez homogène et de diamètre médian (d50) de 7 μm .

5 Exemple 3

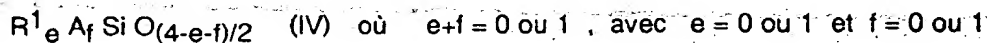
Un exemple de composition détergente contenant l'huile silicone aminé encapsulée selon l'exemple 1 ou 2 est donné dans le tableau suivant.

10

TABLEAU

Composants	% en poids
Zéolite 4A	25
Silicate 2 SiO_2 , Na_2O	5
Carbonate de sodium	15
copolymère acrylate / méthacrylate Sokalan CP5	5
Sulfate de sodium	7,5
CMC blanose 7MXF	1
Perborate monohydraté	15
TAED granulé	5
Tensioactif anionique LABS Nansa	6
Tensioactif non ionique Symperonic A3 (alcool éthoxylé 3 OE)	3
Tensioactif non ionique Symperonic A9 (alcool éthoxylé 9 OE)	9
Enzymes (espérases, amylases, cellulase, protéase)	0,5
Particules de silicone aminé encapsulé	3,3
Sulfate de sodium	7,2

et éventuellement



- 5 formules dans lesquelles,
- * les symboles R^1 identiques ou différents, représentent un radical aliphatique linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé contenant de 1 à 10 atomes de carbone ou phényle, éventuellement substitué par des groupes fluoro ou cyano
 - * les symboles A identiques ou différents, représentent un groupe amino primaire,
- 10 secondaire, tertiaire ou quaternisé, lié au silicium par l'intermédiaire d'une liaison SiC-,
- * les symboles B identiques ou différents représentent
 - . une fonction OH
 - . une fonction OR, où R représente un groupe alkyle contenant de 1 à 12 atomes de carbone, de préférence de 3 à 6 atomes de carbone, tout particulièrement 4 atomes
- 15 de carbone
- . une fonction OCOR', où R' représente un groupe alkyle contenant de 1 à 12 atomes de carbone, de préférence 1 atome de carbone
 - . le symbole A.
- 20 7) Particules selon la revendication 6), caractérisées en ce que
- * dans les unités de formule (I), $a = 1, 2$ ou 3 et $b = 0$ ou 1 , et
 - * dans les unités de formule (II), $c = 1$ et $d = 1$.
- 8) Particules selon la revendication 6) ou 7), caractérisées en ce que ledit symbole
- 25 A est un groupe amino de formule
- $$- R^2 - N(R^3)(R^4)$$
- où
- * le symbole R^2 représente un groupe alkylène contenant de 2 à 6 atomes de carbone, éventuellement substitué ou interrompu par un ou plusieurs atomes d'azote ou
- 30 d'oxygène,
- * les symboles R^3 et R^4 , identiques ou différents représentent
 - . H,
 - . un groupe alkyle ou hydroxyalkyle contenant de 1 à 12 atomes de carbone, de préférence de 1 à 6 atomes de carbone,
- 35 . un groupe amino alkyle, de préférence primaire, dont le groupe alkyle contient de 1 à 12 atomes de carbone, de préférence de 1 à 6 atomes de carbone, éventuellement substitué et/ou interrompu par au moins un atome d'azote et/ou d'oxygène, ledit groupe amino étant éventuellement quaternisé.

9) Particules selon l'une quelconque des revendications 6) à 8), caractérisées en ce que le symbole A a pour formule

- | | | |
|---|-------------------------------|--|
| | $-(CH_2)_3 NH_2$ | $-(CH_2)_3 NH_3^+ X^-$ |
| 5 | $-(CH_2)_3 N(CH_3)_2$ | $-(CH_2)_3 N^+(CH_3)_2 (C_{18}H_{37}) X^-$ |
| | $-(CH_2)_3 NHCH_2CH_2NH_2$ | $-(CH_2)_3 N(CH_2CH_2OH)_2$ |
| | $-(CH_2)_3 N(CH_2CH_2NH_2)_2$ | |

10) Particules selon l'une quelconque des revendications 6) à 9), caractérisées en ce que le symbole R^1 représente un groupe méthyle, éthyle, vinyle, phényle, trifluoropropyle, cyanopropyle, tout particulièrement le groupe méthyle.

11) Particules selon l'une quelconque des revendications 6) à 10), caractérisées en ce que le symbole B représente

15 . un groupe OR où R contient de 1 à 6 atomes de carbone, tout particulièrement 4 atomes de carbone,

. ou le symbole A.

12) Particules selon l'une quelconque des revendications 1) à 11), caractérisées en ce que ledit silicone aminé est au moins substantiellement linéaire, de préférence totalement linéaire.

20

13) Particules selon l'une quelconque des revendications 1) à 12), caractérisées en ce que ledit silicone aminé présente une masse moléculaire moyenne en nombre de l'ordre de 2000 à 50 000, de préférence de l'ordre de 3000 à 30 000.

25

14) Particules selon l'une quelconque des revendications 1) à 13), caractérisées en ce que ledit silicone aminé (SA) ou ledit aminopolyorganosiloxane (APS) présente dans sa chaîne, pour 100 atomes de silicium total, de 0,1 à 50, de préférence de 0,3 à 10, tout particulièrement de 0,5 à 5 atomes de silicium aminofonctionnalisés.

30

15) Particules selon l'une quelconque des revendications 4) à 13), caractérisées en ce que les composés organiques hydrophobes, miscibles ou non audit silicone aminé (AS) présents dans le système hydrophobe (SH), sont choisis parmi les enzymes, les agents anti-microbiens, les activateurs de blanchiment, les catalyseurs de blanchiment, les agents anti-UV, les azurants optiques, les parfums.

35

16) Particules selon l'une quelconque des revendications 1) à 13), caractérisées en ce que le constituant de la matrice organique hydrosoluble ou hydrodispersable (MO) est choisi parmi

- les polypeptides (PP) d'origine naturelle ou synthétique hydrosolubles ou hydrodispersables
- les polyélectrolytes (PE) appartenant à la famille des polyacides faibles
- les oses, osides ou polyholosides hydrosolubles ou hydrodispersables (O)
- ou leurs mélanges.

17) Particules selon la revendication 16), caractérisées en ce que les polypeptides (PP) sont choisis parmi

- les homopolymères ou copolymères de synthèse dérivés de la polycondensation d'acides aminés ou de précurseurs d'acides aminés, préférentiellement de l'acide aspartique et/ou glutamique ou de leurs précurseurs, et hydrolyse
- les protéines d'origine végétale, notamment du soja ou du blé, de préférence hydrolysées avec un degré d'hydrolyse inférieur à 40%
- les protéines d'origine animale, notamment celles provenant du lait.

18) Particules selon la revendication 16), caractérisées en ce que les polyélectrolytes (PE) sont choisis parmi les polyacides faibles de masse moléculaire en poids inférieure à 20000 g/mole, de préférence comprise entre 1000 et 5000 g/mole.

19) Particules selon l'une quelconque des revendications 1) à 18), caractérisées en ce que l'agent émulsifiant (AE) est non-ionique, anionique, cationique ou amphotère.

20) Particules selon la revendication 19), caractérisées en ce que l'agent émulsifiant (AE) est non-ionique et choisi parmi les agents tensioactifs polyoxyalkylénés.

21) Particules selon la revendication 19), caractérisées en ce que l'agent émulsifiant (AE) est amphotère et choisi parmi les protéines et hydrolysats de protéines.

22) Procédé de préparation en deux étapes, de particules composites solides dispersables dans l'eau, comprenant

- un système hydrophobe organique (SH), sous forme de gouttelettes, comprenant au moins un silicone aminé liquide (AS), ledit système (SH) étant finement divisé dans et encapsulé par une matrice organique hydrosoluble ou hydrodispersable (MO)
- et au moins un agent émulsifiant (AE) à l'interface gouttelette/matrice

la première étape consistant à préparer une émulsion dans l'eau comprenant au moins un silicone aminé liquide (AS), au moins un agent émulsifiant (AE) et ladite matrice organique hydrosoluble ou hydrodispersable (MO),

la deuxième étape consistant à sécher ladite émulsion jusqu'à formation d'une écorce solide.

23) Procédé selon la revendication 22), caractérisé en ce que les quantités relatives de système hydrophobe (SH), d'agent émulsifiant (AE) et de matrice organique hydrosoluble ou hydrodispersable (MO) mises en oeuvre sont telles que ladite émulsion, exprimée en sec, comprenne

- de 5 à 90 %, de préférence de 25 à 70 % de leur poids, en système hydrophobe organique (SH),
- de 5 à 90 %, de préférence de 25 à 70 % de leur poids, en matrice organique hydrosoluble ou hydrodispersable (MO),
- de 0,02 à 20 %, de préférence de 0,1 à 10 % de leur poids, en agent émulsifiant (AE), lesdits pourcentages étant exprimés en poids de matière sèche.

24) Procédé selon la revendication 22) ou 23), caractérisé en ce que la quantité de matière sèche de l'émulsion est comprise entre 10 et 70 % en poids et préférentiellement entre 30 et 60% en poids.

25) Procédé selon l'une quelconque des revendications 22) à 24), caractérisé en ce que la granulométrie moyenne de l'émulsion est comprise entre 0,1 et 10 micromètres et préférentiellement entre 0,2 et 5 micromètres.

26) Procédé selon l'une quelconque des revendications 22) à 25), caractérisé en ce que le système hydrophobe organique (SH), le silicone aminé (AS), l'agent émulsifiant (AE) et la matrice organique hydrosoluble ou hydrodispersable (MO) sont choisis parmi ceux mentionnés aux revendications 4), 5), 6), 7), 8), 9), 10), 11), 12), 13), 14), 15), 16), 17), 18), 19), 20) ou 21).

27) Procédé selon l'une quelconque des revendications 22) à 26), caractérisé en ce que le séchage de la dispersion est réalisé par lyophilisation ou par atomisation.

28) Procédé selon l'une quelconque des revendications 22) à 27), caractérisé en ce que des agents antimottants sont introduits pendant l'étape de séchage.

29) Utilisation dans les compositions détergentes pour le lavage du linge, des particules composites faisant l'objet des revendications 1) à 21) ou obtenues selon le procédé faisant l'objet des revendications 22) à 28) comme agent de traitement des fibres textiles.

5

30) Compositions détergentes pour le lavage du linge comprenant lesdites particules composites faisant l'objet des revendications 1) à 21) ou obtenues selon le procédé faisant l'objet des revendications 22) à 28).

10

31) Utilisation selon la revendication 29) ou compositions selon la revendication 30), caractérisées en ce que les particules composites sont mises en oeuvre à raison d'environ 0,1 à 15 % de préférence de 0,5 à 5 % et tout particulièrement de 1 à 3 % en poids, exprimée en quantité de silicone aminé par rapport à la composition détergente.

REPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
d la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIRE**

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

2774382

N° d'enregistrement
national

FA 552610
FR 9801156

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A	EP 0 097 867 A (GOLDSCHMIDT AG TH) 11 janvier 1984 * revendications 1,2 *	1
A	EP 0 459 821 A (UNILEVER PLC ;UNILEVER NV (NL)) 4 décembre 1991 * revendications 1,16 *	1
A	WO 98 39401 A (AUBAY ERIC ;GABRIEL ROBERT (US); NARTEY ALWYN (US); RHODIA (US); P) 11 septembre 1998 * revendications 14,16,26 *	1
D,A	EP 0 150 867 A (PROCTER & GAMBLE ;PROCTER & GAMBLE EUROP (BE)) 7 août 1985 * revendication 1 *	1
D,A	EP 0 483 411 A (PROCTER & GAMBLE) 6 mai 1992	1
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		C08J C11D A61K D06M
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
4 novembre 1998		Niaounakis, M
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>		

1
EPO FORM 1503 03 82 (P4C13)

